

## Th6a - Bilans enthalpiques

La plupart des transformations étant monobares, c'est l'enthalpie que l'on utilise plutôt que l'énergie interne. L'intérêt est que le travail des forces de pression est déjà pris en compte dans le bilan enthalpique.

On rappelle que, pour un **système macroscopiquement au repos**, en évolution :

– soit **monobare** avec **équilibre mécanique** avec l'extérieur dans l'état initial et dans l'état final

– soit **isobare**

le bilan enthalpique s'exprime sous la forme :

$$\Delta H = W_u + Q$$

avec  $Q$  le transfert thermique et  $W_u$  le travail autre que celui des forces de pression.

### I. Bilans enthalpiques avec changement d'état

On a défini dans le chapitre précédent l'enthalpie de changement d'état encore appelée chaleur latente de changement d'état. Sa connaissance permet d'effectuer des bilans lors de changements d'état d'un corps pur et d'évaluer les transferts thermiques mis en jeu.

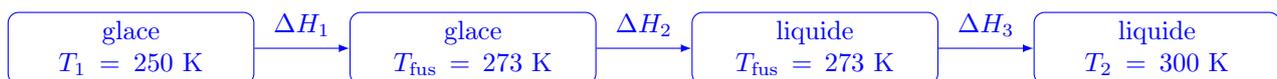
#### I.1. Exercices d'application

##### Exercice 1 : Transformation de glace en eau

On chauffe 1,0 g de glace pris à la température  $T_1 = 250$  K, sous pression extérieure constante, pour le transformer en eau à la température  $T_2 = 300$  K. Calculer la variation d'enthalpie  $\Delta H$ .

On donne : la capacité thermique massique de la glace  $c_g = 2,1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ , celle de l'eau  $c_\ell = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  et l'enthalpie massique de fusion de la glace à 273 K  $L_f = 335 \text{ kJ/kg}$ .

La transformation se déroule sous la pression atmosphérique. Elle est donc monobare (et même isobare car à tout moment la pression du système est égale à la pression atmosphérique).



$$\Delta H = mc_g(T_{\text{fus}} - T_1) + mL_f + mc_\ell(T_2 - T_{\text{fus}})$$

$$\Delta H = m [c_g(T_{\text{fus}} - T_1) + L_f + c_\ell(T_2 - T_{\text{fus}})]$$

$$\Delta H = 10^{-3}(2,1 \times 23 + 335 + 4,18 \times 27) \cdot 10^3 = 496 \text{ J}$$

La transformation étant isobare :  $\Delta H = Q$ .

**Exercice 2 : Variation des fonctions d'état H et U**

Une masse  $m = 1,00$  kg d'éther liquide est entièrement vaporisée à la température constante de  $34,6^\circ\text{C}$  sous sa pression de vapeur saturante  $P_{\text{sat}} = 1,01$  bar. L'éther gazeux est assimilé à un gaz parfait.

Calculer la variation d'enthalpie et la variation d'énergie interne de l'éther au cours de cette transformation.

*Données* : enthalpie massique de vaporisation de l'éther :  $\Delta h_{\text{vap}} = 377$  kJ.kg<sup>-1</sup> à  $34,6^\circ\text{C}$

masse molaire de l'éther :  $M = 74,1$  g.mol<sup>-1</sup>

constante des gaz parfait :  $R = 8,31$  J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

**Solution**

Au cours de la transformation, une masse  $m$  d'éther passe de manière isotherme et isobare de l'état de liquide saturant ( $T = 34,6^\circ\text{C}$ ,  $P = P_{\text{sat}}$ ) à l'état de vapeur saturante ( $T = 34,6^\circ\text{C}$ ,  $P = P_{\text{sat}}$ ). Dans le plan ( $P, V$ ) la transformation suit donc un plateau de changement d'état.

Variation d'enthalpie :

$$\Delta H = m\Delta h_{\text{vap}} = 377 \text{ kJ} \quad (m = 1,00 \text{ kg}).$$

Variation d'énergie interne :

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - P_{\text{sat}}\Delta V \quad \text{car } P = \text{Cte} = P_{\text{sat}}.$$

→ on néglige le volume de liquide saturant devant celui de la vapeur saturante (cette hypothèse est valable tant qu'on est loin de la température critique)

→ on assimile la vapeur saturante à un gaz parfait (cela semble raisonnable pour une pression de 1 bar)

$$\Delta U = \Delta H - P_{\text{sat}}V_v = \Delta H - \frac{m}{M}RT$$

$$\Delta U = 377.10^3 - \frac{1}{74,1.10^{-3}} \times 8,31 \times (273,15 + 34,6) = 342 \text{ kJ}$$

**I.2. Bilan enthalpiques de systèmes diphasés****a) À partir de grandeurs tabulées**

On considère une masse  $m$  de corps pur existant sous forme diphasée dans l'état initial et dans l'état final. Prenons l'exemple de l'équilibre liquide-vapeur.

I État initial :  $T_i$   $P_i = P_{\text{sat}}(T_i)$  titre en vapeur  $x_{v_i}$

F État final :  $T_f$   $P_f = P_{\text{sat}}(T_f)$  titre en vapeur  $x_{v_f}$

On dispose de tables fournissant les valeurs des enthalpies massiques du liquide et de la vapeur saturante pour les températures  $T_i$  et  $T_f$  :  $h_v(T_i)$ ,  $h_v(T_f)$ ,  $h_\ell(T_i)$  et  $h_\ell(T_f)$ . On peut alors calculer  $\Delta H = H_F - H_I$  avec

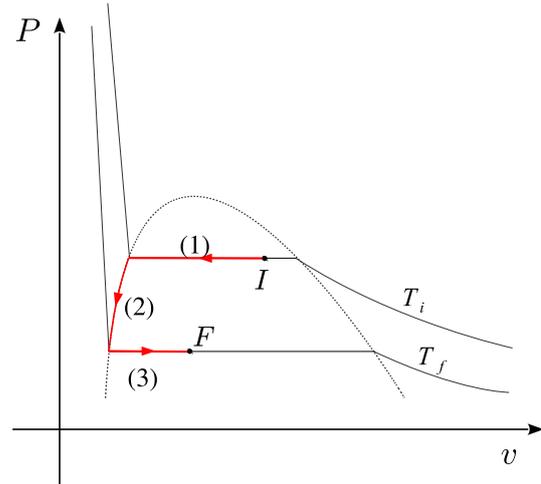
$$\begin{cases} H_I = m [x_{v_i}h_v(T_i) + (1 - x_{v_i})h_\ell(T_i)] \\ H_F = m [x_{v_f}h_v(T_f) + (1 - x_{v_f})h_\ell(T_f)] \end{cases}$$

## b) Calcul approché

On suppose connues les enthalpies de vaporisation pour  $T = T_i$  et  $T = T_f$ , et notées respectivement  $\Delta h_{\text{vap}}(T_i)$  et  $\Delta h_{\text{vap}}(T_f)$ .

On suppose de plus que le liquide saturant possède une capacité thermique massique  $c_\ell$  indépendante de la température dans le domaine  $[T_i, T_f]$ .

$H$  étant une **fonction d'état**, sa variation est indépendante du chemin suivi pour aller de l'état initial à l'état final. On choisit donc le chemin indiqué sur le schéma, pour lequel il est possible de calculer, pour chaque étape, les variations d'enthalpie avec les données dont on dispose.



Il comprend :

- deux isothermes ( $T = T_i$  et  $T = T_f$ ).
- refroidissement du liquide saturant de  $T = T_i$  à  $T = T_f$

Calcul des variations d'enthalpie et d'entropie :

Transformation 1 : on liquéfie la masse  $m x_{v_i}$  de vapeur initialement présente.

$$\Delta H_1 = -m x_{v_i} \Delta h_{\text{vap}}(T_i)$$

Transformation 3 : on vaporise une masse  $m x_{v_f}$  de liquide

$$\Delta H_3 = m x_{v_f} \Delta h_{\text{vap}}(T_f)$$

Transformation 2 : Refroidissement du liquide saturant

$$\Delta H_2 = m c_\ell (T_f - T_i)$$

Bilan :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = m [-x_{v_i} \Delta h_{\text{vap}}(T_i) + c_\ell (T_f - T_i) + x_{v_f} \Delta h_{\text{vap}}(T_f)]$$

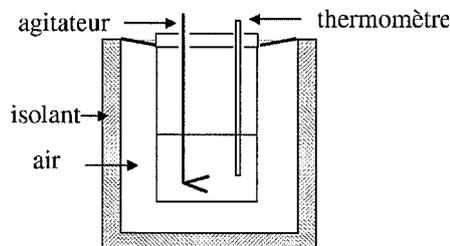
## II. Mesures calorimétriques

Elles visent à mesurer expérimentalement les valeurs des capacités thermiques ou des enthalpies (ou chaleurs latentes) de changement d'état.

### II.1. Calorimètre

#### a) Description

Un calorimètre est un récipient constitué en général d'une paroi extérieure recouverte d'isolant et d'une cuve intérieure. Il est fermé par un couvercle présentant de petites ouvertures permettant d'introduire un agitateur, une sonde de température et dans certains cas une résistance chauffante. L'air qui sépare la cuve intérieure de la cuve extérieure étant un bon isolant thermique on peut négliger les échanges thermiques avec l'extérieur sur la durée de l'expérience.



Le système thermodynamique à prendre en compte est le système {calorimètre + son contenu}. En général la capacité thermique du calorimètre  $C_{\text{calo}}$  n'est pas négligeable devant la capacité thermique de son contenu et il est nécessaire de la prendre en compte.

L'usage est de caractériser un calorimètre par sa **valeur en eau** qui correspond à la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre. Si on note  $m_{\text{calo}}$  la valeur en eau du calorimètre on aura :

$$C_{\text{calo}} = m_{\text{calo}}c_{\text{eau}}$$

avec  $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  la capacité thermique de l'eau.

On doit donc avant toute autre mesure calorimétrique déterminer la valeur en eau du calorimètre. On peut le faire de différentes manières.

### b) Expérience : mesure de la valeur en eau d'un calorimètre

On remplit un calorimètre avec une masse d'eau  $m_{\text{eau}} = 50 \text{ g}$ . On place une résistance chauffante  $R = 10 \Omega$  dans le calorimètre sans la connecter. On laisse l'équilibre s'établir et on mesure la température  $\theta_0 = 21^\circ\text{C}$ . On branche la résistance sur une alimentation dont la tension est réglée à  $U = 12 \text{ V}$  pendant une durée  $\tau = 2 \text{ min}$ .

On attend que l'équilibre soit établi et on lit la température finale  $\theta_F = 27^\circ\text{C}$ .

Déterminer la masse en eau  $m_{\text{calo}}$  du calorimètre en précisant bien le système étudié et les hypothèses simplificatrices effectuées.

Système : {calorimètre + eau + résistance}

• état initial :

– eau + calorimètre + résistance :  $\theta_0$ .

• état final :

– eau + calorimètre + résistance :  $\theta_F$ .

L'ensemble évolue sous la pression atmosphérique. La transformation peut être considérée comme monobare avec équilibre en pression dans l'état initial et dans l'état final. Il existe un travail autre que celui des forces de pression : le travail électrique.

$$\Delta H = Q + W_u$$

On néglige les échanges thermiques avec l'extérieur (transformation adiabatique) :  $Q = 0$

On calcule  $W_u = \mathcal{P}\tau = Ri^2\tau = R\left(\frac{U}{R}\right)^2\tau = \frac{U^2}{R}\tau$ .

Ainsi

$$\Delta H = \frac{U^2}{R}\tau$$

avec

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calo}} + \Delta H_{\text{résistance}}$$

$$\Delta H_{\text{eau}} = m_{\text{eau}}c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0)$$

$$\Delta H_{\text{calo}} = C_{\text{calo}}(\theta_F - \theta_0) = m_{\text{calo}}c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0)$$

$$\Delta H_{\text{résistance}} = C_{\text{résistance}}(\theta_F - \theta_0)$$

On néglige la capacité thermique de la résistance devant la capacité thermique de l'eau et du calorimètre : on néglige donc  $\Delta H_{\text{résistance}}$  devant  $\Delta H_{\text{calo}}$  et  $\Delta H_{\text{eau}}$

$$m_{\text{eau}}c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0) + m_{\text{calo}}c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0) = \frac{U^2}{R}\tau$$

$$(m_{\text{eau}} + m_{\text{calo}})c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0) = \frac{U^2}{R}\tau$$

$$m_{\text{calo}} = \frac{U^2\tau}{Rc_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0)} - m_{\text{eau}}$$

$$m_{\text{calo}} = \frac{144 \times 2 \times 60}{10 \times 6 \times 4,18.10^3} - 50.10^{-3} = 1,9.10^{-2} \text{ kg} = 19 \text{ g}$$

## II.2. Mesure de la capacité thermique d'un métal par la méthode des mélanges

On souhaite mesurer la capacité thermique massique  $c$  du fer. Pour cela, on suit le protocole suivant :

On verse dans le calorimètre une masse d'eau froide  $m_{\text{eau}} = 400 \text{ g}$  et on mesure la température dès qu'elle est stabilisée. On trouve  $\theta_0 = 2,0^\circ\text{C}$ . On introduit dans le calorimètre l'échantillon de fer préalablement pesé (sa masse est  $m = 200 \text{ g}$ ), initialement à la température  $\theta_1 = 85^\circ\text{C}$  d'une étuve thermostatée, de manière à ce que le métal soit totalement immergé dans l'eau. On attend que la température se stabilise et on relève  $\theta_F = 6,4^\circ\text{C}$ .

On a préalablement déterminé la masse en eau du calorimètre  $m_{\text{calo}} = 20 \text{ g}$

Déterminer la capacité thermique massique du métal en précisant bien le système étudié et les hypothèses simplificatrices effectuées.

Système : {calorimètre+eau+métal}

- état initial :
  - eau +calorimètre :  $\theta_0$
  - métal :  $\theta_1$
- état final :
  - eau +calorimètre :  $\theta_F$ .
  - métal :  $\theta_F$

L'ensemble évolue sous la pression atmosphérique. La transformation peut être considérée comme monobare avec équilibre en pression dans l'état initial et dans l'état final. Il n'y a pas de travail autre que celui des forces de pression.

$$\Delta H = Q$$

On néglige les échanges thermiques avec l'extérieur (transformation adiabatique) :  $Q = 0$

$$\Delta H = 0$$

avec

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calo}} + \Delta H_{\text{métal}}$$

$$m_{\text{eau}}c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0) + m_{\text{calo}}c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0) + mc(\theta_F - \theta_1) = 0$$

$$(m_{\text{eau}} + m_{\text{calo}})c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0) + mc(\theta_F - \theta_1) = 0$$

$$c = c_{\text{eau}} \frac{(m_{\text{eau}} + m_{\text{calo}})(\theta_F - \theta_0)}{m(\theta_1 - \theta_F)}$$

$$c = 4,18 \cdot 10^3 \frac{420 \times 4,4}{200 \times 78,6} = 4,9 \cdot 10^2 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

*Remarque :*

La valeur tabulée est de  $4,6 \cdot 10^2 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ . La température finale étant assez basse par rapport à la température ambiante, on doit avoir en réalité un apport  $Q > 0$  reçu de l'extérieur et donc  $\Delta H > 0$ . Le négliger conduit à surestimer la capacité thermique du métal.